

008381967

WPI Acc No: 90-268968/199036

XRAM Acc No: C90-116275

XRPX Acc No: N90-208190

**Tyre sidewalls with increased stability - consists of polydiene rubber crosslinked with vulcanising agents which form 1,2-dithio-alkane-diyl bridges**

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM ); HUELS AG (CHEM )

Inventor: HORPEL G; NORDSIEK K H; ZERPNER D; HOERPEL G; NORDSIEK K

Number of Countries: 014 Number of Patents: 014

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3941085	A	19900830	DE 3941085	A	19891213		199036 B
EP 385073	A	19900905	EP 90100693	A	19900113		199036
JP 2269749	A	19901105	JP 9046016	A	19900228		199050
BR 9000870	A	19910213					199111
EP 432405	A	19910619	EP 90119701	A	19901015		199125
JP 4091145	A	19920324	JP 90400850	A	19901207		199218
EP 432405	B1	19950405	EP 90119701	A	19901015	B60C-001/00	199518
DE 59008849	G	19950511	DE 508849	A	19901015	B60C-001/00	199524
			EP 90119701	A	19901015		
EP 385073	B1	19950614	EP 90100693	A	19900113	C08L-021/00	199528
ES 2070237	T3	19950601	EP 90119701	A	19901015	B60C-001/00	199528
DE 59009222	G	19950720	DE 509222	A	19900113	C08L-021/00	199534
			EP 90100693	A	19900113		
ES 2072924	T3	19950801	EP 90100693	A	19900113	C08L-021/00	199537
JP 2792992	B2	19980903	JP 9046016	A	19900228	C08L-009/00	199840
JP 2834585	B2	19981209	JP 90400850	A	19901207	C08L-021/00	199903

Priority Applications (No Type Date): DE 3906126 A 19890228; DE 3941085 A 19891213

Cited Patents: DE 2265382; NoSR.Pub; EP 385073

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

DE 3941085	A		10			
------------	---	--	----	--	--	--

EP 385073	A					
-----------	---	--	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

EP 432405	A					
-----------	---	--	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

JP 4091145	A		27			
------------	---	--	----	--	--	--

EP 432405	B1	G	13			
-----------	----	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

DE 59008849	G			Based on		EP 432405
-------------	---	--	--	----------	--	-----------

EP 385073	B1	G				
-----------	----	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

ES 2070237	T3			Based on		EP 432405
------------	----	--	--	----------	--	-----------

DE 59009222	G			Based on		EP 385073
-------------	---	--	--	----------	--	-----------

ES 2072924	T3			Based on		EP 385073
------------	----	--	--	----------	--	-----------

JP 2792992	B2		6	Previous Publ.		JP 2269749
------------	----	--	---	----------------	--	------------

JP 2834585	B2		22	Previous Publ.		JP 4091145
------------	----	--	----	----------------	--	------------

Abstract (Basic): DE 3941085 A

Sidewall (I) for motor vehicle tyres is obtd. by vulcanisation of mixts. contg. polydiene rubbers (II), vulcanising agents (III) and the usual additives; the novelty is that the network is formed by means of 1,2-dithioalkanediyl bridges with 2-6C atoms.

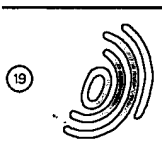
Pref. (III) is a bis-thiocarbamoyl cpd. of formula Et<sub>2</sub>N-CS-S-S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-S-S-CS-NEt<sub>2</sub> (with n = 2-6, pref. 2), or 1,2-bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyl disulphido)-ethane.

ADVANTAGE - (I) has excellent flexibility, excellent resistance to ageing and weathering, excellent mechanical and dynamic properties, no discolouration, and high resistance to cracking due to prolonged usage or extreme short-term loading. (10pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 432405 B

A process for preparing side-wall vulcanisates for motor vehicle  
- -tyres, contg. vulcanising agents and conventional additives in addn. to  
polydiene rubbers, characterised in that the polydiene rubbers NR, IR,  
E-SBR, vinyl-SBR, cis-BR and vinyl-BR and their scrap are crosslinked  
using 1,2-bis(N,N- dibenzylthiocarbamoyldisulphido) ethane.  
Dwg.0/0

Title Terms: TYRE; SIDEWALL; INCREASE; STABILISED; POLYDIENE; RUBBER;  
CROSSLINK; VULCANISATION; AGENT; FORM; DI; THIO; ALKANE; DI; YL; BRIDGE  
Derwent Class: A12; A95; E14; E16; Q11  
International Patent Class (Main): B60C-001/00; C08L-009/00; C08L-021/00  
International Patent Class (Additional): B60C-013/00; C08K-005/37;  
C08K-005/39; C08L-007/00  
File Segment: CPI; EngPI



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 385 073 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑨ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.06.95**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 21/00, C08K 5/39**

②① Anmeldenummer: **90100693.2**

②② Anmeldetag: **13.01.90**

⑤④ **Reifenseitenwände mit erhöhter Stabilität und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

③⑩ Priorität: **28.02.89 DE 3906126**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**05.09.90 Patentblatt 90/36**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**14.06.95 Patentblatt 95/24**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**DE-C- 2 265 382**

⑦③ Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-45764 Marl (DE)**

⑦② Erfinder: **Hörpel, Gerhard, Dr.**  
**Lerchenhain 84**  
**D-4405 Nottuln (DE)**  
Erfinder: **Nordsiek, Karl-Heinz, Dr.**  
**Neumarkstrasse 4**  
**D-4370 Marl (DE)**

EP 0 385 073 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Seitenwände von Reifen, die sich durch eine erhöhte Langzeitstabilität auszeichnen.

Ein Kraftfahrzeugreifen macht auf den ersten Blick äußerlich einen homogenen Eindruck. Dieses Bild täuscht, wie der Fachmann weiß. An jedes Reifenteil, sei es den Laufstreifen, die Seitenwand, die Schulter oder irgend ein anderes Teil, werden höchst unterschiedliche Anforderungen im Hinblick auf Elastizität, Dynamik und Abrieb gestellt. Dementsprechend unterscheiden sich die Vulkanisationsmischungen der einzelnen Reifenbauteile mitunter beträchtlich im Hinblick auf Kautschukkomponenten, Vulkanisationsmittel und Füllstoffe.

Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang der Reifenseitenwand zu. Seit der Einführung der Radialreifen werden an die Funktion dieses Reifenteils erhöhte Anforderungen gestellt. Im Mittelpunkt steht ein Maximum an Flexibilität in allen Fahrzuständen. Das bedeutet ständig wechselnde dynamische Beanspruchungen unter einem breiten Spektrum von klimatischen Bedingungen.

Um den Anforderungen der enormen Dauerbiegebeanspruchung von Reifenseitenwände zu genügen, gilt es, Vulkanisate mit optimalen elastischen Eigenschaften bei gleichzeitig hoher mechanischer Haltbarkeit und ausreichendem Abriebwiderstand zu entwickeln. Diesen Zielvorgaben kann in der Regel durch Einsatz spezieller Polydienkautschuke wie NR-, BR- sowie auch spezieller SBR-Typen, insbesondere in Form von Verschnitten, entsprochen werden.

Probleme stellen sich jedoch, wenn eine immer höhere Alterungs-, Ozon- und Witterungsstabilität gefordert wird, um eine längere Lebensdauer der Reifenseitenwände zu garantieren. Zur Lösung dieses Problems werden im wesentlichen zwei Wege beschritten:

1. Einsatz von Ozonschutzwachsen, Antioxydantien sowie Antiozonantien vom Typ speziell substituierter p-Phenylendiamine.

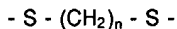
2. Der verschnittweise Einsatz von EP(D)M-Kautschuken.

Der erste Weg weist den Nachteil auf, daß die Hilfsstoffe in der Regel höher dosiert werden müssen, als es ihrer Löslichkeit im Kautschuk entspricht. Die Folge sind Ausblühungen an der Oberfläche mit häßlichen Ablagerungen, die die angestrebte Wirksamkeit und damit die Lebensdauer des Reifens reduzieren. Die in gleichem Maße stattfindende Diffusion in Gegenrichtung kann die Karkasslage in ihrer Funktion negativ beeinflussen. Als Folge hiervon besteht die Gefahr, daß Lagetrennungen auftreten können, die ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen. Der Einsatz der genannten Hilfsstoffe ist darüber hinaus infolge ihrer verfärbenden Wirkung bei der Herstellung von Reifen mit hellfarbigen Seitenwänden nicht praktikabel.

Mit dem Einsatz von EPDM-Kautschuken wird zwar das Auswandern der genannten niedermolekularen Hilfsstoffe vermieden, aber bei Kombinationen von Polydienen mit EPDM-Kautschuken kommt es infolge mangelnder Covulkanisation zu erheblichen Einbrüchen bei den mechanischen Eigenschaften.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, Reifenseitenwände aufzufinden, die neben optimalen elastischen Eigenschaften, einer hohen mechanischen Haltbarkeit und einem hohen Abriebwiderstand darüber hinaus eine erhöhte Alterungs- und Witterungsstabilität aufweisen.

Es wurden jetzt Reifenseitenwände gefunden, die ausgezeichnete Flexibilität, herausragende Alterungs- und Witterungsstabilität mit ausgezeichneten mechanischen und dynamischen Eigenschaften verbinden, ohne Verfärbungen zu ergeben. Sie zeigen eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Ribbildung, die bekanntlich auf eine chemische Schädigung der Netzwerkstruktur bei langjähriger Nutzung oder kurzzeitige extreme Beanspruchung zurückzuführen ist. Diese neuartigen Reifenseitenwände enthalten anstelle der üblichen Schwefelbrücken 1,2-Dithioalkandiy-Brücken mit 2 bis 6 C-Atomen. Diese weisen die Formel



auf, wobei n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist.

Die Erfindung beruht auf der Entdeckung, daß die neuen Brückenglieder eine gegenüber konventionellen Schwefel-Vulkanisaten überlegene Netzwerkstabilität garantieren. Die Dauerbiegebeanspruchung führt in diesem Falle zu kühleren Lauftemperaturen und bietet so eine Voraussetzung für einen erheblich verlängerten Erhalt der Ausgangsqualität von Kfz-Reifen. Neben dem Aspekt der Sicherheit ist die geringere Wärmebildung auch für eine günstigere Gestaltung des Rollwiderstandes und damit auch für die Wirtschaftlichkeit eines Reifens von erheblicher Bedeutung.

Auch die übrigen Vulkanisateigenschaften wie beispielsweise Reißfestigkeit, Reißdehnung, Weiterreißwiderstand, vor allem aber die der Elastizität zuzuordnenden Eigenschaften, insbesondere der heatbuild up, zeigen ein überlegenes Verhalten.

Zwar war es grundsätzlich aus der DE-PS 22 65 382 bekannt, daß man mit Vulkanisationsmitteln der allgemeinen Formel



5

wobei B ein beliebiger, üblicher Beschleuniger, R ein nahezu beliebiger, organischer Rest und X eine Zahl zwischen 1 und 4 ist, eine Verbesserung der sogenannten Reversion, d. h. der anaeroben Alterung im Vulkanisat erzielen kann; diese Schrift gab aber dem Fachmann keine Anregungen, wie man die Langzeitstabilität von Reifenwandungen erhöhen kann. Dies wird an folgenden Einzelheiten deutlich:

10

1. Die meisten der in der DE-OS 22 65 382 genannten Vulkanisationsmittel sind für den erfindungsgemäßen Zweck gar nicht geeignet, da sie den Beanspruchungen eines Dauerbiegetest, insbesondere nach Alterung, nicht standhalten. So fällt die Zahl der erreichbaren Zyklen beim Fatigue to failure-Test [vg]. Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, 33, 105 (1980)] bei einer schwefelvulkanisierten NR-Qualität von ca. 70 000 Zyklen als Ausgangswert nach einer Woche Lagerung im Umlufttrockenschrank bei 100 °C auf Werte von 1 000 bis 5 000 Zyklen. Völlig gleichartig zusammengesetzte Vulkanisate mit den erfindungsgemäßen Netzbrücken erreichen dagegen Ausgangswerte, die etwa zehn Prozent über dem genannten Vergleich liegen und nach entsprechender Alterung immer noch Werte von etwa 35 000 Zyklen erreichen. Ähnliche Befunde gelten für reine SBR-Qualitäten und die Mischungen SBR/BR und NR/BR.

15

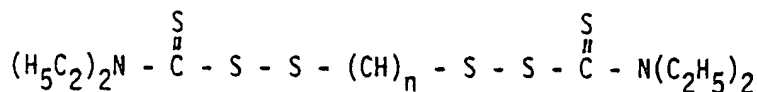
2. Der in der DE-OS 22 65 382 empfohlene zusätzliche Einsatz von Schwefel verschärft wiederum die Probleme der Langzeitstabilität des elastomeren Gebrauchsartikels.

20

3. Unter den zahlreichen bekannten Beschleunigerresten erfüllt lediglich der Diethyldithiocarbamoylrest die zahlreichen Anforderungen der Praxis wie Reaktionsgeschwindigkeit, Löslichkeit im Kautschuk, Geruch, Schmelzpunkt und Molekulargewicht.

Die Einführung der erfindungsgemäßen Netzbrücken erfolgt mit Vulkanisationsmitteln der Formel

25



30

mit n = 2 bis 6.

Ausgangspunkt der Synthese für die erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzer sind Dichloralkane. Die Umsetzung mit Natriumthiosulfat führt in wäßriger Lösung zum Bis-Buntesalz. Dessen Reaktion mit Natriumdiethyldithiocarbamat liefert die gewünschten Verbindungen.

35

Die Herstellung der Vulkanisate erfolgt in an sich bekannter Weise. Es können dabei sämtliche der üblicherweise eingesetzten Chemikalien, Füllstoffe, Weichmacher und Harze zum Einsatz kommen.

Auf Alterungsschutzmittel kann weitgehend verzichtet werden. Auch Ozonschutzmittel erwiesen sich vielfach als überflüssig.

40

Als Kautschuke für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich Polydiene wie NR, IR, E-SBR, L-SBR, Vinyl-SBR, cis-BR und Vinyl-BR und deren Verschnitte.

Infolge der verlängerten Anvulkanisation der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen sind beim Einarbeiten der Vernetzungsmittel in die Kautschuke als auch bei den Verfahrensschritten der Verformung auch kurzfristige höhere Wärmebelastungen ohne Schaden möglich.

45

Die zusätzliche Verwendung von Schwefel und üblichen Beschleunigern sollte unterbleiben, da damit die Wärmestabilität, vor allem aber die Dauerhaltbarkeit der Seitenwände, negativ beeinflusst werden.

Die höhere Wärmebelastung des hier beschriebenen Systems gestattet die Anwendung hoher Vulkanisationstemperaturen. Bei Reaktionszeiten bei 180 °C bis zu 30 Minuten werden selbst bei reinem NR keinerlei Einbußen bei den Materialeigenschaften registriert. Sämtliche SBR- und BR-Typen sind deutlich über diese Grenze hinaus belastbar.

50

Erläuterungen zum experimentellen Teil

Der in den nachfolgenden Versuchen eingesetzte Naturkautschuk (NR) wies nach Vormastikation eine Mooney-Viskosität (DIN) von 50 auf. Ruß N 550 ist ein Ruß vorgegebener Aktivität (vgl. ASTM D 1765). HAR ÖI ist ein Gemisch aus Ölen mit einem überwiegenden Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe.

VULKANOX<sup>R</sup> 4010 (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin) ist ein Vulkanisationsbeschleuniger, der von der Fa. Bayer AG, D-5090 Leverkusen vertrieben wird.

VULKANOX<sup>R</sup> 4020 (N-1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin) ist ein Alterungs- und Ozon-schutzmittel, das von der Fa. Bayer AG, D-5090 Leverkusen, vertrieben wird.

CBS (N-Cyclohexyl-1-benzothiazolsulfenamid) ist ein Vulkanisationsbeschleuniger, der unter dem Warenzeichen VULKAZIT<sup>R</sup> CZ von der Fa. Bayer AG, D-5090 Leverkusen vertrieben wird.

Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden gemäß DIN 53 504 bestimmt. Der Spannungswert, auch Modul genannt, bei 300 % Dehnung wurde gemäß DIN 53 504 bestimmt.

Die Strukturfestigkeit wurde nach Pohle (Weiterreißwiderstand) (vgl. S. Boström, Kautschuk-Handbuch, Band 5, Seite 123) bestimmt.

Die bleibende Dehnung (Zugverformungsrest) wurde gemäß DIN 53 518 bestimmt.

Die Härte (Shore A) wurde gemäß DIN 53 505 bestimmt.

Die Rückprallelastizität (Elast.) wurde gemäß DIN 53 512 bestimmt.

Der Abrieb wurde gemäß DIN 53 516 bestimmt.

Die Prüfung der Wärmebildung (heat built-up) erfolgte gemäß DIN 53 533, Teil 3 mit Hilfe des Goodrich-Flexometers, im Versuchsteil wurden folgende erschwerte Bedingungen gewählt:

Last: 500 N, Starttemperatur: 50 °C, Zeit: 25 Minuten

Monsanto Fatigue gemäß Kautschuk und Gummi, Kunststoffe 33, 105 (1980).

Ozontest gemäß DIN 53 509

Die mit dem Goodrich Flexometer gemessenen Temperaturen lassen erkennen, daß mit den erfindungsgemäß erhaltenen Vulkanisaten im Vergleich zum Stand der Technik niedrigere Temperaturen erreicht werden.

#### Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel A

25

Mit Hilfe eines Innenmischers vom Typ GK 2 der Firma Werner und Pfleiderer werden ei einer Rotordrehzahl von 50 UpM sowie einer Manteltemperatur von 40 °C folgende Mischungen bereitet.

30

35

40

	Vergleichsbeispiel A	Beispiel 1
NR	60 phr	60 phr
SBR 1500	40 phr	40 phr
Ruß N 550	50 phr	50 phr
HAR Öl	12 phr	12 phr
Zinkoxid	3 phr	3 phr
Stearinsäure	2 phr	2 phr
VULKANOX <sup>R</sup> 4010 Na	1,5 phr	-
VULKANOX <sup>R</sup> 4020	1,5 phr	-
Vernetzungssystem		
Schwefel	1,7 phr	-
CBS	1,0 phr	-
Bis-thiocarbamoyl-disulfid-hexan	-	4 phr

45

Dabei erfolgte die Zugabe der Zuschlagstoffe nach 1 Minute Vorlaufzeit des Kautschuks. Die Mischung wird 1 Minute nach überschreiten des Energiemaximums des Rotors ausgestoßen.

Nach 6stündiger Ablagerungszeit werden auf einem Walzwerk bei einer Walztemperatur von 50 °C innerhalb von 5 Minuten die Vernetzungsmittel eingearbeitet.

50

55

Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung:

	Vergleichsbeispiel A			Beispiel 1		
	nach 30			nach 30		
	Minuten			Minuten		
	Vulkanisation			Vulkanisation		
	nach Alterung bei 150 °C	nach Alterung bei 100 °C	nach Alterung bei 150 °C	nach Alterung bei 100 °C	nach Alterung bei 100 °C	nach Alterung bei 100 °C
	7 d	14 d	150 °C	7 d	14 d	14 d
Zugfestigkeit MPa	16,7	10,6	5,9	17,1	15,9	9,9
Bruchdehnung %	548	151	67	582	420	283
Modul 350 % MPa	7,1	-	-	7,2	11,4	-
Weiterreißwiderstand						
nach Pohle N/mm	59	19	11	61	38	22
bleibende Dehnung %	13	3	1	16	7	5
Härte 25 °C Sh. A	58	65	75	57	60	66
Härte 75 °C Sh. A	51	55	68	51	53	58
Elastizität 20 °C %	54	56	51	53	55	54
Elastizität 75 °C %	64	65	62	64	65	66

Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung: (Fortsetzung)

	Vergleichsbeispiel A			Beispiel 1		
	nach 30		nach 30	nach 30		
	Minuten		Minuten	Minuten		
	Vulkani-		Vulkani-	Vulkani-		
	sation	nach Alterung	sation	nach Alterung		
	bei	bei 100 °C	bei	bei 100 °C		
	150 °C	7 d	150 °C	7 d		
		14 d		14 d		
Abrieb $\text{mm}^3$	95	184	238	87	138	176
Goodrich Flexo-						
meter °C	42	44	40	39	37	37
Monsanto Fatigue						
Zahl der Cyklen	63 000	2 000	630	72 000	34 000	31 000
Ozon Test 6 h	0	0	1	0	0	0
(DIN 53 509) 24 h	1	1	2	1	1	1
200 ppm/50 °C 48 h	2	2	2	1	1	1

45 Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B

Mit Hilfe eines Innenmischers vom Typ GK 2 der Firma Werner und Pfleiderer werden bei einer Rotordrehzahl von 50 UpM sowie einer Manteltemperatur von 40 °C folgende Grundmischungen bereitet:



# EP 0 385 073 B1

		Vergleichsbeispiel B	Beispiel 2
5	NR	40 phr	40 phr
	BR	20 phr	20 phr
	SBR 1500	40 phr	40 phr
	Ruß N 550	50 phr	50 phr
	HAR Öl	12 phr	12 phr
	Zinkoxid	3 phr	3 phr
	Stearinsäure	2 phr	2 phr
10	VULKANOX <sup>R</sup> 4010 Na	1,5 phr	-
	VULKANOX <sup>R</sup> 4020	1,5 phr	-
	Vernetzungssystem		
15	Schwefel	1,6 phr	-
	CBS	1,1 phr	-
	Bis-thiocarbamoyl-disulfid-hexan	-	4 phr

20 Dabei erfolgte die Zugabe der Zuschlagstoffe nach 1 Minute Vorlaufzeit des Kautschuks. Die Mischung wird 1 Minute nach überschreiten des Energiemaximums des Rotors ausgestoßen.

Nach 6stündiger Ablagerungszeit werden auf einem Walzwerk bei einer Walztemperatur von 50 °C innerhalb von 5 Minuten die Vernetzungsmittel eingearbeitet.

25

30

35

40

45

50

55

Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung:

	Vergleichsbeispiel B				Beispiel 2			
	nach 30			nach 30				
	Minuten			Minuten				
	Vulkanisation			Vulkanisation				
	nach Alterung			nach Alterung				
	bei 100 °C			bei 100 °C				
	150 °C	7 d	14 d	150 °C	7 d	14 d		
Zugfestigkeit MPa	15,8	9,9	4,8	17,3	14,8	8,9		
Bruchdehnung %	586	134	56	588	438	299		
Modul 350 % MPa	6,9	-	-	7,4	11,1	-		
Weiterreißwiderstand								
nach Pohle N/mm	51	17	9	54	39	25		
bleibende Dehnung %	12	4	1	14	8	5		
Härte 25 °C Sh. A	62	68	76	61	66	68		
Härte 75 °C Sh. A	56	56	67	56	58	61		
Elastizität 20 °C %	54	57	55	56	57	57		
Elastizität 75 °C %	63	66	65	64	66	66		

Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung: (Fortsetzung)

	Vergleichsbeispiel B				Beispiel 2			
	nach 30				nach 30			
	Minuten				Minuten			
	Vulkani-				Vulkani-			
	sation	nach Alterung			sation	nach Alterung		
	bei	bei 100 °C			bei	bei 100 °C		
	150 °C	7 d	14 d		150 °C	7 d	14 d	
Abrieb $\text{mm}^3$	88	162	220		86	142	171	
Goodrich Flexo-								
meter °C	39	37	37		37	36	36	
Monsanto Fatigue								
Zahl der Cyklen	59 000	1 400	-		78 000	37 000	32 000	
Ozon Test 6 h	0	0	1		0	0	0	
24 h	1	1	2		1	1	1	
200 ppm/50 °C 48 h	2	2	2		1	1	1	

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel C

Mit Hilfe eines Innenmischers vom Typ GK 2 der Firma Werner und Pfleiderer werden bei einer Rotordrehzahl von 50 UpM sowie einer Manteltemperatur von 40 °C folgende Grundmischungen bereitet:

		Vergleichsbeispiel C	Beispiel 3
5	NR	50 phr	50 phr
	BR	50 phr	50 phr
	Ruß N 550	50 phr	50 phr
	HAR Öl	12 phr	12 phr
	Zinkoxid	3 phr	3 phr
	Stearinsäure	2 phr	2 phr
10	VULKANOX <sup>R</sup> 4010 Na	1,5 phr	-
	VULKANOX <sup>R</sup> 4020	1,5 phr	-
	Vernetzungssystem		
15	Schwefel	2 phr	-
	CBS	0,7 phr	-
	Bis-thiocarbamoyl disulfid-hexan	-	4 phr

Dabei erfolgte die Zugabe der Zuschlagstoffe nach 1 Minute Vorlaufzeit des Kautschuks. Die Mischung wird 1 Minute nach Überschreiten des Energiemaximums des Rotors ausgestoßen.

20 Nach 6stündiger Ablagerungszeit werden auf einem Walzwerk bei einer Walztemperatur von 50 °C innerhalb von 5 Minuten die Vernetzungsmittel eingearbeitet.

25

30

35

40

45

50

55

## Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung:

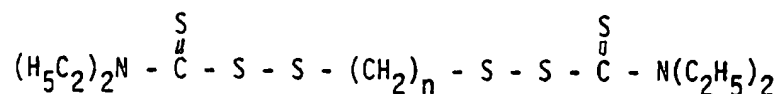
	Vergleichsbeispiel C			Beispiel 3		
	nach 30	Minuten	Vulkanisation	nach 30	Minuten	Vulkanisation
	nach Alterung bei 150 °C	nach Alterung bei 100 °C	nach Alterung bei 7 d	nach Alterung bei 150 °C	nach Alterung bei 100 °C	nach Alterung bei 7 d
	14,7	8,8	5,5	14,5	13,3	9,9
Zugfestigkeit MPa	520	128	68	501	414	286
Bruchdehnung %	7,1	-	-	7,3	10,3	-
Modul 350 % MPa						
Weiterreißwiderstand						
nach Pohle N/mm	45	14	8	48	35	23
bleibende Dehnung %	12	3	1	11	8	6
Härte 25 °C Sh. A	62	69	76	62	65	68
Härte 75 °C Sh. A	56	58	68	56	58	61
Elastizität 20 °C %	57	59	55	57	58	58
Elastizität 75 °C %	64	66	64	65	66	66

Ergebnisse der Vulkanisationsprüfung: (Fortsetzung)

	Vergleichsbeispiel C				Beispiel 3			
	nach 30				nach 30			
	Minuten				Minuten			
	Vulkani-				Vulkani-			
	sation				sation			
	bei				bei			
	150 °C				150 °C			
	7 d				150 °C			
	14 d				7 d			
	14 d				14 d			
Abrieb mm <sup>3</sup>	69	136	198		61	112	148	
Goodrich Flexo-								
meter °C	35	37	39		34	33	33	
Monsanto Fatigue								
Zahl der Zyklen	68 000	1 800	-		82 000	44 000	36 000	
Ozon Test 6 h	0	0	1		0	0	0	
24 h	1	1	2		1	1	1	
200 ppm/50 °C 48 h	2	2	2		1	1	1	

45 **Patentansprüche**

1. Seitenwände von Kfz-Reifen, hergestellt durch Vulkanisation von Mischungen, die neben Polydienkautschuken Vulkanisationsmittel und übliche Zuschlagstoffe enthalten,  
dadurch gekennzeichnet,  
50 daß das Netzwerk durch 1,2-Dithioalkandiy-Brücken mit 2 bis 6 C-Atomen gebildet wird.
2. Reifenseitenwände gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Vulkanisationsmittel für die Herstellung der Seitenwandvulkanisate Bisthiocarbamoylverbindungen der allgemeinen Formel  
55



5

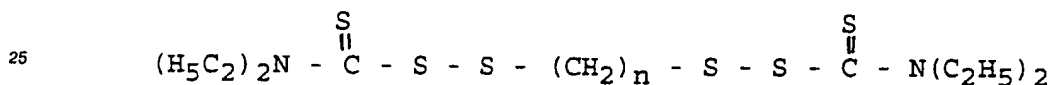
mit  $n = 2 - 6$   
eingesetzt werden.

- 10 3. Reifenseitenwände gemäß Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß  $n$  die Bedeutung von 2 hat.

### Claims

15

1. Side walls of motor vehicle tyres produced by vulcanization of mixtures which contain, apart from polydiene rubbers, vulcanizers and customary additives, characterized in that the network is formed by 1,2-di-thioalkanediyil bridges having from 2 to 6 carbon atoms.
- 20 2. Tyre side walls according to claim 1, characterized in that the vulcanizers used for the production of the side wall vulcanizates are bithiocarbamoyl compounds of the general formula



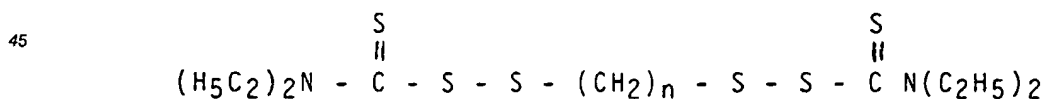
where  $n = 2 - 6$ .

30

3. Tyre side walls according to claim 2, characterized in that  $n$  is 2.

### Revendications

- 35 1. Flancs pour pneumatiques de camion, fabriqués par vulcanisation de mélanges qui, à côté de caoutchoucs polydiéniques, renferment des vulcanisants et des additifs usuels, caractérisés en ce que le réseau est formé par des ponts 1,2-dithio-alkane-di-yle comportant de 2 à 6 atomes de carbone.
- 40 2. Flancs de pneumatiques selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'on utilise, comme vulcanisants, pour la fabrication des produits de vulcanisation constituant les flancs, des bis-thio-carbamoyl-composés de la formule générale



50  $n$  ayant une valeur de 2 à 6.

3. Flancs de pneumatiques selon la revendication 2, caractérisés en ce que  $n$  est égal à 2.

55